

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
27 décembre 2001 (27.12.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/97773 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/48, 7/02, 7/021, 7/00 (74) Mandataire : DORESSAMY, Clarisse; L'Oréal - D.P.I., 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/01958 (81) États désignés (*national*) : JP, US.
- (22) Date de dépôt international : 21 juin 2001 (21.06.2001) (84) États désignés (*régional*) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 00/08084 23 juin 2000 (23.06.2000) FR
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : LEMANN, Patricia [FR/FR]; 35, rue du Cap, F-94000 Créteil (FR).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SOLID EMULSION COMPRISING A LIQUID FATTY PHASE STRUCTURED BY A POLYMER

(54) Titre : EMULSION SOLIDE A PHASE GRASSE LIQUIDE STRUCTUREE PAR UN POLYMER

(57) Abstract: The invention concerns a physiologically acceptable solid emulsion, in particular cosmetic, containing an aqueous phase and a liquid fatty phase dispersed, one in the other, said liquid fatty phase being structured by at least a polymer having an average mole weight from 1000 to 30000, comprising (a) a polymeric skeleton, having hydrocarbon repeat units provided with at least a heteroatom, and b) pendant and/or terminal fatty chains optionally functionalised, having 12 to 120 carbon atoms and bound to said units, the aqueous phase, the liquid fatty phase forming a physiologically acceptable medium. Said composition is in particular in the form of a cast make-up base, whereof the application results in a natural, fresh and long-lasting deposit.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à une émulsion solide physiologiquement acceptable, notamment cosmétique, contenant une phase aqueuse et une phase grasse liquide dispersées, l'une dans l'autre, la dite phase grasse liquide étant structurée par au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000 à 30 000, comportant (a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et (b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 12 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs, la phase aqueuse, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable. Cette composition se présente notamment sous forme de fond de teint coulé, dont l'application conduit à un dépôt naturel, frais et de bonne tenue dans le temps.

WO 01/97773 A1

## EMULSION SOLIDE A PHASE GRASSE LIQUIDE STRUCTUREE PAR UN POLYMERE

La présente invention se rapporte à une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage de la peau, y compris du cuir chevelu, et/ou des lèvres des êtres humains de type émulsion, contenant une phase grasse liquide structurée par un polymère particulier. Cette composition se présente notamment sous forme d'un produit de maquillage en particulier coulé en stick ou en coupelle et  
10 plus spécialement de stick anti-cerne, de maquillage du corps, de fond de teint ou de produit à lèvres, dont l'application conduit à un dépôt naturel, léger et de bonne tenue dans le temps. Plus spécialement, cette composition est sous forme d'émulsion solide eau-dans-huile (E/H).

Dans les produits cosmétiques ou dermatologiques solides, il est courant de trouver une phase grasse liquide structurée, à savoir gélifiée et/ou rigidifiée à l'aide de cires et/ou de charges ; ceci est notamment le cas dans les compositions solides comme les déodorants, les baumes et les rouges à lèvres, les produits anti-cerne, les fards à paupière et les fonds de teint coulés en pot ou en coupelle.  
20 Les produits coulés en coupelle sont souvent appelés des compacts.

Par "phase grasse liquide", au sens de l'invention, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphère (760mm de Hg), composée d'un ou plusieurs composés non aqueux liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, généralement compatibles entre eux et insolubles au moins en partie dans une phase aqueuse. Les composés non aqueux ou huiles peuvent être volatils ou non volatils. Ainsi, la phase grasse liquide peut contenir un ou plusieurs composés volatils, un ou plusieurs composés non volatils ou un mélange de ces composés volatils et non volatils.

30

Par "composé volatil", on entend au sens de l'invention tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer au contact de la peau ou des lèvres en moins d'une

heure, à température ambiante et pression atmosphérique. Le ou les solvants volatils de l'invention sont des solvants organiques et notamment des huiles cosmétiques volatiles, liquides à température ambiante, ayant une pression de vapeur non nulle, à température ambiante et pression atmosphérique, allant en particulier de  $10^{-3}$  à 300mm de Hg et de préférence supérieure à 0,3mm de Hg.

La structuration de la phase grasse liquide permet en particulier de limiter son exsudation des compositions solides notamment dans les régions chaudes et humides et, en plus, de limiter, après dépôt sur la peau ou les lèvres, la migration ou propagation de cette phase dans les rides et ridules, ce qui est particulièrement recherché pour un rouge à lèvres, un produit anti-cerne ou un fard à paupières. Par "migration", on entend un débordement de la phase grasse liquide en dehors du tracé initial du maquillage. Cette migration de la phase grasse liquide, en particulier lorsqu'elle est importante et que cette phase est chargée de matières colorantes, conduit à un effet inesthétique autour des lèvres et des yeux, accentuant particulièrement les rides et les ridules. Cette migration est souvent citée par les femmes comme un défaut majeur des produits de maquillage colorés comme les rouges à lèvres, produits anti-cerne et fard à paupières classiques.

20

De plus, les compositions de maquillage ou de soin coulées se présentent le plus souvent sous forme anhydre entraînant, en particulier sur le visage et le corps mais aussi sur les cils, des phénomènes d'inconfort, de lourdeur, de gras et parfois des impressions de masque ou d'étouffement, qui peuvent devenir rédhitoires.

30

Pour alléger le maquillage et réduire ces phénomènes de lourdeur et de gras, les cosméticiens se sont intéressés aux compositions de fond de teint et de rouges à lèvres sous forme d'émulsion. Ainsi, la société Shiseido a envisagé dans sa demande de brevet EP-A-0 374 332 des compositions de rouge à lèvres et de fond de teint, produisant un effet frais, sous forme d'émulsion solide du type eau-dans-huile contenant une huile de silicone volatile, une cire solide hydrocarbonée,

un organopolysiloxane modifié par un groupe polyoxyalkylène, servant d'émulsionnant de la phase aqueuse dans la phase grasse, et des charges pulvérulentes. De même la société Procter & Gamble a décrit dans le document US-A-5 688 831 des compositions de maquillage hydratantes comportant une ou plusieurs silicones volatiles associées à un ou plusieurs humectants, des pigments et un composé amphiphile organique capable de former sur la peau ou dans la composition des cristaux liquides lyotropes smectiques renfermant lesdits humectants.

- 10 Ces compositions, du fait de la présence d'un taux élevé de cire présentent encore l'inconvénient d'être lourdes, d'être difficiles à étaler et de conférer le plus souvent à la composition un toucher désagréable. De plus, la présence de ces cires provoque généralement une matification du maquillage pas toujours souhaitable pour un rouge à lèvres ou un fard à paupières.

- Il subsiste donc le besoin d'une composition ne présentant pas les inconvénients ci-dessus, et ayant notamment des propriétés de fraîcheur, de légèreté, de bonne tenue dans le temps, ne desséchant pas la peau ou les lèvres sur lesquelles elle est appliquée, aussi bien lors de l'application qu'au cours du temps. De plus, cette  
20 composition est stable dans le temps et facile à fabriquer. Le maquillage obtenu est naturel, sans sensation de masque ni d'étouffement et homogène.

L'invention a justement pour objet une émulsion solide de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement de la peau et/ou des lèvres du visage et/ou des phanères permettant de remédier aux inconvénients mentionnés ci-dessus.

- Par "émulsion", on entend une composition contenant une phase aqueuse et une phase grasse liquide dont l'une des deux phases est dispersée dans l'autre phase avec ou sans émulsionnant, l'ensemble étant homogène à œil nu. Par "émulsion  
30 solide", on entend une émulsion qui ne s'écoule pas sous son propre poids à température ambiante et pression atmosphérique.

De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers dans une émulsion solide contenant une phase aqueuse et une phase grasse permettait l'obtention d'un produit coulé ou compact dont l'application sur la peau, les lèvres ou les fibres kératiniques conduisait à un film ayant des propriétés cosmétiques remarquables. En particulier, le film est, souple, confortable et "frais". De plus, la composition (ou l'émulsion) est stable dans le temps et n'exsude pas à température ambiante.

Par stable, on entend une composition qui n'exsude pas à température ambiante pendant au moins 2 mois, voire jusqu'à 9 mois.

L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres, comme les rouges à lèvres, les brillants à lèvres et les crayons à lèvres et de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de teints éventuellement coulés en stick, en pot ou en coupelle, les produits anti-cerne, les fards à paupières ou à joues et les produits de tatouage éphémère mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement de la peau, y compris du cuir chevelu, et des lèvres comme les produits notamment en stick de protection solaire de la peau du visage ou des lèvres, aux produits d'hygiène corporelle comme les déodorants notamment en stick, les shampooings et après-shampooings épaissis et aux produits de maquillage des yeux comme les eye-liners, les crayons et les mascaras plus spécialement coulés sous forme de pain, ainsi qu'aux produits de maquillage ou de soin des fibres kératiniques comme les cheveux et les sourcils.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une émulsion solide contenant une phase aqueuse et une grasse liquide dispersées l'une dans l'autre, la phase grasse liquide étant structurée par au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, et notamment allant de 1 000 à 30 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 12 à 120

atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, la phase aqueuse, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

Plus spécialement, la masse moléculaire moyenne en poids est inférieure à 100 000 et mieux inférieure à 50 000.

La composition de l'invention peut se présenter sous forme de pâte ou de solide, plus ou moins dur, déformable ou non. Elle peut être une émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), voire même sous forme d'émulsion triple. En particulier, elle se présente sous forme coulée en stick ou en coupelle et plus spécialement sous forme d'une émulsion eau-dans-huile rigide notamment coulée.

La structuration de la phase grasse liquide est modulable selon la nature du polymère à hétéroatome utilisé et peut être telle que l'on obtienne une structure plus ou moins dure notamment sous forme d'un bâton ou d'un stick. Ces compositions rigides lorsqu'elles sont colorées permettent, après application, d'obtenir un dépôt, homogène en couleur plus ou moins brillant, frais, non lourd, souple, ne migrant pas et de bonne tenue notamment de la couleur dans le temps.

Le polymère structurant de la composition de l'invention est un solide non déformable à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760mm de Hg, soit environ  $1,013 \cdot 10^5$  Pa). Il est capable de structurer la composition sans l'opacifier.

Par "chaînes fonctionnalisées" au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les groupes hydroxyle, éther, oxyalkylène ou polyoxyalkylène, halogène, dont les groupes fluorés ou perfluorés, ester, siloxane, polysiloxane. En

outre, les atomes d'hydrogène d'une ou plusieurs chaînes grasses peuvent être substitués au moins partiellement par des atomes de fluor.

Par "polymère", on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition.

Par "motifs de répétition hydrocarbonés", on entend au sens de l'invention un motif comportant de 2 à 80 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 60 atomes de carbone, portant des atomes d'hydrogène et éventuellement des  
10 atomes d'oxygène, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Ces motifs comprennent, en outre, chacun de un à plusieurs hétéroatomes non pendants et se trouvant dans le squelette polymérique. Ces hétéroatomes sont choisis parmi les atomes d'azote, de soufre, de phosphore et leurs associations, associés éventuellement à un ou plusieurs atome d'oxygène. Ces motifs peuvent, en outre, comprendre un groupement polaire du type carbonyle.

Ces motifs à hétéroatome sont en particulier des motifs amide formant un squelette du type polyamide, des motifs carbamate et/ou urée formant un squelette polyuréthane, polyurée et/ou polyurée-uréthane. De préférence, ces  
20 motifs sont des motifs amide. Avantageusement, les chaînes pendantes sont liées directement à l'un au moins des hétéroatomes du squelette polymérique.

Entre, les motifs hydrocarbonés, le polymère peut comprendre des motifs siliconés ou des motifs oxyalkylénés.

En outre, le polymère de la composition de l'invention comprend avantageusement de 40 à 98 % de chaînes grasses par rapport au nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses et mieux de 50 à 95 %. La nature et la proportion des motifs à hétéroatome est fonction de la nature de la  
30 phase grasse liquide et est en particulier similaire à la nature de la phase grasse. Ainsi, plus les motifs à hétéroatome sont polaires et en proportion élevée dans le polymère, ce qui correspond à la présence de plusieurs hétéroatomes, plus le

polymère a de l'affinité avec les huiles polaires. En revanche, plus les motifs à hétéroatome sont peu polaires voire apolaires ou en proportion faible, plus le polymère a de l'affinité avec les huiles apolaires.

L'invention a aussi pour objet une émulsion solide contenant une phase aqueuse et une phase grasse liquide dispersées l'une dans l'autre, la phase grasse liquide étant structurée par au moins un polyamide de masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000, et notamment allant de 1000 à 30 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et b) éventuellement  
10 des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 8 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide, la phase aqueuse, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

Cette émulsion peut être utilisée telle quelle ou introduite dans une composition plus complexe à milieu physiologiquement acceptable.

De préférence, les chaînes grasses pendantes sont liées à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.

20

En particulier, les chaînes grasses de ce polyamide représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses, et mieux de 50 à 95 %.

Avantageusement, le premier polymère, et en particulier le polyamide, de la composition selon l'invention présente une masse moléculaire moyenne en poids inférieure à 100 000 (notamment allant de 1000 à 100 000), en particulier inférieure à 50 000 (notamment allant de 1000 à 50 000), et plus particulièrement allant de 1000 à 30 000, de préférence de 2000 à 20 000, et mieux de 2000 à 10 000.

30

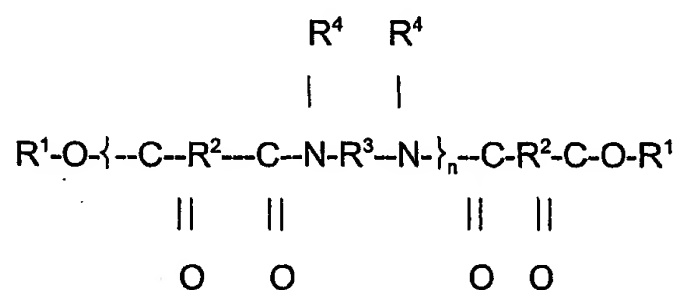
Comme polymères structurant préférés utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides ramifiés par des chaînes grasses pendantes et/ou des chaînes



grasses terminales ayant de 12 à 120 atomes de carbone et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, les chaînes grasses terminales étant liées au squelette polyamide par des groupes ester.

Ces premiers polymères sont de préférence des polymères résultant d'une polycondensation entre un diacide carboxylique ayant au moins 32 atomes de carbone (ayant notamment de 32 à 44 atomes de carbone) avec une diamine ayant au moins 2 atomes de carbone (notamment de 2 à 36 atomes de carbone). Le diacide est de préférence un dimère issu d'acide gras à insaturation éthylénique ayant au moins 16 atomes de carbone, de préférence de 16 à 24 atomes de carbone, comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique. La diamine est de préférence l'éthylène diamine, l'hexylène diamine, l'hexaméthylène diamine. Pour les polymères comportant un ou 2 groupements d'acide carboxylique terminaux, il est avantageux de les estérifier par un monoalcool ayant au moins 4 atomes de carbone, de préférence de 10 à 36 atomes de carbone et mieux de 12 à 24 et encore mieux de 16 à 24, par exemple 18 atomes de carbone.

Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Carbide. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :



30

dans laquelle n désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et

amide ;  $R^1$  est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone et notamment de 4 à 24 atomes de carbone ;  $R^2$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné saturé ou non en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que 50 % des groupes  $R^2$  représentent un groupe hydrocarboné saturé ou non en  $C_{30}$  à  $C_{42}$  ;  $R^3$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et  $R^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle saturé ou non en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R^3$  ou à un autre  $R^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R^3$  et  $R^4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4-N-R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

Dans le cas particulier de la formule (I), les chaînes grasses terminales éventuellement fonctionnalisées au sens de l'invention sont des chaînes terminales liées au dernier hétéroatome, ici l'azote, du squelette polyamide.

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou pendantes au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus,  $n$  représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5. De préférence,  $R^1$  est un groupe alkyle saturé ou non en  $C_{12}$  à  $C_{22}$  et de préférence en  $C_{16}$  à  $C_{22}$ . Avantageusement,  $R^2$  peut être un groupe hydrocarboné (alkylène) en  $C_{10}$  à  $C_{42}$ . De préférence, 50 % au moins et mieux 75 % des  $R^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres  $R^2$  sont des groupes hydrogénés en  $C_4$  à  $C_{19}$  et même en  $C_4$  à  $C_{12}$ . De préférence,  $R^3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{36}$  ou un groupe polyoxyalkyléné et  $R^4$  représente un atome d'hydrogène. De préférence,  $R^3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{12}$  saturé ou non. Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alkylène peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés.

De façon avantageuse, le polymère de la composition de l'invention comprend une masse moléculaire moyenne en poids allant de 2 000 à 20 000 et mieux de 2 000 à 10 000.

Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide est obtenue à l'aide d'un ou plusieurs polymères de formule (I). En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse de formule (I) correspondant à un composé avec n valant 0, c'est-à-dire un diester.

A titre d'exemple de polymères structurant utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux fabriqués et/ou vendus par la société Bush Boake Allen sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100. De tels produits commerciaux sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymère d'un diacide en C<sub>36</sub> condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne en poids d'environ 6000. Les groupes ester terminaux résultent de l'estérification des terminaisons d'acide restantes par l'alcool cétylique, stéarylique ou leurs mélanges (appelés aussi alcool cétylstéarylique).

Comme polymère structurant utilisable dans l'invention, on peut encore citer les résines polyamides résultant de la condensation d'un acide di-carboxylique aliphatique et d'une diamine (incluant les composés ayant respectivement plus de 2 groupes carboxyle et plus de 2 groupes amine), les groupes carboxyle et amine de motifs unitaires adjacents étant condensés sous forme d'une liaison amide. Ces résines polyamides sont notamment celles commercialisées sous la marque Versamid® par les sociétés General Mills, Inc. et Henkel Corp. (Versamid 930, 744 ou 1655) ou par la société Olin Mathieson Chemical Corp., sous la marque Onamid® notamment Onamid S ou C. Ces résines ont une masse moléculaire

moyenne en poids allant de 6000 à 9000. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer aux documents US-A-3645705 et US-A-3148125. Plus spécialement, on utilise les Versamid® 930 ou 744.

On peut aussi utiliser les polyamides vendus par la société Union Camp Corp. sous les références Uni-Rez (2658, 2931, 2970, 2621, 2613, 2624, 2665, 1554, 2623, 2662) et le produit vendu sous la référence Macromelt 6212 par la société Henkel. Pour plus d'information sur ces polyamides, on peut se référer au document US-A-5500209.

10

Les polymères structurant de la composition de l'invention ont avantageusement une température de ramollissement supérieure à 65°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, ils présentent une température de ramollissement allant de 70 à 130°C et mieux de 80 à 105°C. Cette température de ramollissement est plus basse que celles des polymères structurant connus, ce qui facilite la mise en œuvre des polymères objet de l'invention et limite les détériorations de la phase grasse liquide. Ces polymères sont en particulier des polymères non cireux.

Avantageusement, le polymère est associé à au moins un composé amphiphile  
20 liquide et non volatile à température ambiante, de valeur de balance hydrophile/lipophile (HLB) inférieure à 12 et notamment allant de 1 à 8 et de préférence de 1 à 5. Selon l'invention, on peut utiliser un ou plusieurs composés amphiphiles. Ces composés amphiphiles ont pour but de renforcer les propriétés structurantes du polymère à hétéroatome, de faciliter la mise en œuvre du polymère et d'améliorer la capacité à déposer de l'émulsion solide.

Selon l'invention, la composition de type d'émulsion peut avoir une dureté allant de 10g à 200g et mieux de 30g à 100g. Cette dureté peut être mesurée selon une  
30 méthode de pénétration d'une sonde dans ladite composition et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple TA-XT2 de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en ébonite de 5 mm de haut et 8 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons de la dite composition. Le

cylindre est introduit dans chaque échantillon de composition à une pré-vitesse de 2mm/s puis à une vitesse de 0,5 mm/s et enfin à une post-vitesse de 2mm/s, le déplacement total étant de 1mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum. L'échantillon a une épaisseur d'environ 1cm.

La dureté de la composition (ou de l'émulsion) selon l'invention est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur la peau et/ou les lèvres et/ou les phanères. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention résiste bien aux chocs.

10

Selon l'invention, l'émulsion solide notamment coulée en coupelle ou éventuellement sous forme de stick a le comportement d'un solide élastique déformable et souple, conférant à l'application une douceur élastique remarquable. Les compositions coulées de l'art antérieur n'ont pas cette propriété d'élasticité et de souplesse.

Le ou les composés amphiphiles utilisables dans la composition de l'invention comprennent une partie lipophile liée à une partie polaire, la partie lipophile comportant une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbone  
20 notamment, de 18 à 32 atomes de carbone et mieux de 18 à 28 atomes de carbone. De préférence, la partie polaire de ce ou ces composés amphiphiles est le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes comportant au moins 2 motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs oxyéthylénés. En particulier, le composé amphiphile est un ester choisi parmi les hydro-xystéarates, les oléates, les iso-stéarates du glycérol, du sorbitan ou du méthylglucose ou encore les alcools gras ramifiés en  $C_{12}$  à  $C_{26}$  comme l'octyldodécanol et leurs mélanges. Parmi ces esters, on préfère les monoesters et les mélanges de mono- et de di-esters.

30

Le taux de composé amphiphile et celui du polymère à hétéroatome sont choisis selon la dureté de gel désirée et en fonction de l'application particulière

envisagée. Les quantités respectives de polymère et de composé amphiphile doivent être telles qu'elles permettent l'obtention d'un stick délitable. En pratique, la quantité de polymère (en matière active) représente de 0,5 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 40 %, voire de 7 à 20%. La quantité de composé amphiphile représente en pratique de 0,1 % à 35 % du poids total de la composition et mieux de 1 % à 15 %, s'il est présent.

Avantageusement, la phase grasse liquide de la composition contient au moins 40 % d'huile(s) liquide(s) ayant un groupement similaire à celui des motifs à hétéroatome et mieux de 50 à 100 %. En particulier, la phase grasse liquide structurée par un squelette de type polyamide contient une quantité majoritaire, à savoir au moins égale à 40 % du poids total de la phase grasse liquide et mieux de 50 à 100 %, d'huile ou mélange d'huiles liquides apolaires, et plus spécialement d'huile(s) hydrocarbonée(s).

Pour une phase grasse liquide structurée par un polymère comportant un squelette en partie siliconée, cette phase grasse contient de préférence au moins 40% du poids total de la phase grasse liquide et mieux de 50 à 100 %, d'huile ou mélange d'huiles liquides siliconées, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Pour une phase grasse liquide structurée par un polymère apolaire du type hydrocarboné, cette phase grasse contient avantageusement au moins 40 % en poids et mieux de 50 à 100 %, d'huile ou mélange d'huiles apolaires liquides, notamment hydrocarbonées, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

Par "huile hydrocarbonée", on entend toute huile contenant des atomes de carbone et d'hydrogène et éventuellement une fonction éther, ester, acide ou hydroxyle.

En particulier, les huiles polaires de l'invention sont :

- les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées de  $C_4$  à  $C_{24}$ , ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de coton, de luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, de colza, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou  
10 ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;
- les huiles de synthèse ou esters de synthèse de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras linéaire ou ramifié comportant de 1 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée notamment ramifiée contenant de 1 à 40 atomes de carbone à condition que  $R_1 + R_2$  soit  $\geq 10$ , comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$ , le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl 2-hexyle, l'isostéarate d'isostéarate, des  
20 octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;
- les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone ;
- les alcools gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'alcool oléique ;
- leurs mélanges.

Les huiles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatils ou non, linéaires ou cycliques, liquides à température ambiante ; les polydiméthylsiloxanes comportant des  
30 groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl

triméthylsiloxo diphénylsiloxanes, des diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale, volatils ou non, comme les huiles de paraffine, volatiles ou non volatiles, et ses dérivés, la vaseline, la lanoline liquide, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane ; et leurs mélanges. De préférence, les huiles structurées, et plus spécialement celles structurées par les polyamides et en particulier ceux de formules (I) ou les polyuréthanes ou les polyurées ou les polyurée-uréthanes, sont des huiles apolaires et plus spécialement une huile ou un mélange d'huiles  
10 du type hydrocarboné d'origine minérale ou synthétique, choisies en particulier parmi les hydrocarbures notamment les alcanes comme l'huile de parléam, les isoparaffines comme l'isododécane et le squalane et leurs mélanges. Avantageusement, ces huiles sont associées à une ou plusieurs huiles de silicones phénylées.

De préférence, la phase grasse liquide contient, au moins une huile non volatile choisie en particulier parmi les huiles hydrocarbonées d'origine minérale, végétale ou synthétique, les esters ou éthers de synthèse, les huiles de silicone et leurs mélanges.

20

La phase grasse liquide totale représente, en pratique, de 5 à 98 % du poids total de la composition, de préférence de 20 à 75 %.

La phase grasse liquide de la composition selon l'invention peut contenir, en outre, au moins un composé non aqueux volatil, à savoir un ou plusieurs composés volatils. Les composés volatils sont en général des solvants des composés non volatils.

Selon l'invention, ces composés volatils facilitent, notamment, l'application de la  
30 composition sur la peau, les lèvres ou les phanères. Ces composés volatils peuvent être des composés hydrocarbonés, des composés siliconés comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy pendants ou en bout de chaîne



siliconée ou un mélange de ces composés volatils.

Comme composé volatil utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles de silicones linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 10 cSt et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthyl cyclotétrasiloxane, le décaméthyl cyclopentasiloxane, le dodécaméthyl cyclohexasiloxane, l'heptaméthyl  
10 hexyltrisiloxane, l'heptaméthyl octyl trisiloxane, l'hexaméthyl disiloxane, l'octaméthyl trisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, le dodécaméthyl pentasiloxane et leurs mélanges.

Comme autre composé volatil utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges et notamment les alcanes ramifiés en  $C_8-C_{16}$  comme les iso-alcanes (appelées aussi isoparaffines) en  $C_8-C_{16}$ , l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls, les esters ramifiés en  $C_8-C_{16}$  comme le néopentanoate d'iso-hexyle et  
20 leurs mélanges. De préférence, le composé (ou solvant) volatil est choisi parmi les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges.

On peut aussi utiliser des composés volatils fluorés.

Ces composés volatils représentent notamment un taux massique de 0 à 97,5 % par rapport au poids total de la composition, de préférence de 1 à 75 % et mieux de 3 à 45 % (si présents). De façon générale, la quantité de composé volatil est utilisée en une quantité suffisante pour obtenir des propriétés de glissant et  
30 d'étalement... Cette quantité sera adaptée par l'homme du métier en fonction de l'intensité des propriétés d'étalement recherchée.

La composition de l'invention contient, en outre, une phase aqueuse non miscible à la phase grasse liquide contenant de l'eau éventuellement épaissie ou gélifiée par un ou plusieurs épaississants ou gélifiants de phase aqueuse et contenant éventuellement des composés miscibles à l'eau, comme des alcools inférieurs en  $C_2$  à  $C_7$ , les polyols ayant au moins deux groupements hydroxyle et de 2 à 10 atomes de carbone comme le glycérol, le propylène glycol, de D-panthénol, les polyéthylènes glycols. La phase aqueuse représente notamment de 1 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 70 %.

- 10 L'émulsions selon l'invention peut être obtenue en utilisant un tensioactif ou un mélange de tensioactifs dont le HLB (balance hydrophile/lipophile) est adapté au sens de l'émulsion.

- Comme tensioactif utilisable dans l'invention, adapté à l'obtention d'une émulsion E/H on peut citer ceux ayant un HLB inférieur 7 et notamment les ester d'acides gras de polyols comme les mono-, di-, tri- ou sesqui-oléates ou stéarates de sorbitol ou de glycérol, les laurates de glycérol ou de polyéthylène glycol ; les alkyl ou alkoxy diméthicones copolyols à chaîne alkyle ou alkoxy pendante ou en bout de squelette siliconé ayant par exemple de 6 à 22 atomes de carbone. Comme
- 20 tensioactif utilisable dans l'invention pour l'obtention d'une émulsion H/E on peut citer ceux ayant un HLB supérieur à 7 comme les esters d'acides gras de polyéthylène glycol (monostéarate ou monolaurate de polyéthylène glycol) ; les esters d'acides gras (stéarate, oléate) de sorbitol polyoxyéthylénés ; les alkyl (lauryl, cétyl, stéaryl, octyl) éthers polyoxyéthylénés et les diméthicones copolyols. De façon générale, on peut utiliser tout tensioactif ionique (cationique ou anionique) amphotère et tout tensioactif non ionique, bien connu de l'homme du métier.

- La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement
- 30 utilisé dans le domaine concerné, choisi notamment parmi les matières colorantes, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les électrolytes (cation ou polycations), les charges, les cires, les

produits pâteux à température ambiante, les neutralisants, les polymères liposolubles ou dispersibles dans le milieu, les actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émollients, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des filtres solaires, les dispersants comme l'acide poly(12-hydroxystéarique) et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 20% (notamment de 0,01 à 20 %) du poids total de la composition et mieux de 0,01 à 10%. Avantageusement, la composition contient au moins un actif cosmétique ou dermatologique.

- 10 Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition teintée dermatologique ou de soin des matières kératiniques comme la peau, les lèvres et/ou les phanères tels que les fibres kératiniques, sous forme d'une composition de protection solaire ou d'hygiène corporelle notamment sous forme de produit déodorant ou démaquillant sous forme coulée. Elle peut  
20 notamment être utilisée comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent, produit de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux).

La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage de la peau, en particulier un fond de teint, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, un brillant à lèvres ou un crayon présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement ; de  
30 maquillage des phanères comme les cils et les cheveux en particulier sous forme d'un mascara pain, les sourcils notamment sous forme de crayon, les ongles.

Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur et de toucher agréables.

Avantageusement, la composition contient au moins un actif cosmétique et/ou un actif dermatologique et/ou au moins une matière colorante. Grâce à l'utilisation d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000  
10 à 30 000, tels que défini précédemment dans une émulsion, on obtient un piégeage des actifs et des matières colorantes présents dans la composition, permettant de les maintenir là où ils ont été appliqués, à savoir les lèvres, la peau ou les phanères.

La matière colorante selon l'invention peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments et les nacres habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence de 5 à 30 %, si elle est  
20 présente.

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine. Ils peuvent représenter de 0,1 à 20 % du poids de la compositions et mieux de 0,1 à 6 % (si présents).

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que  
30 les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de

carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0,1 à 50 % et mieux de 2 à 30 % du poids total de la composition, s'ils sont présents.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base  
10 d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0,1 à 20 % du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 15 %, s'ils sont présents.

La composition peut éventuellement contenir une ou plusieurs cires pour améliorer la structuration sous forme de stick, bien que cette forme rigide puisse être obtenue en l'absence de cire. Une cire, au sens de la présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 40°C pouvant aller jusqu'à 200° C, et présentant à l'état solide une organisation  
20 cristalline anisotrope. La taille des cristaux est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition un aspect trouble, plus ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement, mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. C'est cette recristallisation dans le mélange qui est responsable de la diminution de la brillance dudit mélange. Aussi, avantageusement la composition contient peu ou pas de cire.

Les cires, au sens de la demande, sont celles généralement utilisées dans les  
30 domaines cosmétique et dermatologique ; elles sont notamment d'origine naturelle comme la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite,

les cires microcristallines, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les huiles hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, mais aussi d'origine synthétique comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires de silicone comme les alkyle, alcoxy et/ou esters de poly(di)méthylsiloxane solide à 40°C.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut  
10 être fabriquée par le procédé qui consiste à chauffer le polymère au moins à sa température de ramollissement, à y ajouter le ou les composés amphiphiles, les émulsionnants, les matières colorantes et les additifs éventuellement fondus puis à mélanger le tout jusqu'à l'obtention d'une solution claire, transparente. On ajoute alors, au mélange obtenu, après abaissement de la température, le ou les composés volatils, puis la phase aqueuse. L'ensemble est ensuite homogénéisé. Le mélange homogène obtenu peut alors être coulé dans un moule approprié comme une coupelle ou un pot de brillant à lèvres ou directement dans les articles de conditionnement (boîtier ou coupelle notamment).

20 L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition notamment cosmétique telle que définie ci-dessus.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les pourcentages sont donnés en poids.

#### **Exemple 1 : Fond de teint E/H**

30 *Phase A*

- . Isostéarate de sorbitane (Arlacel 987d'Uniquema) 4,5 %
- . Conservateur 0,2 %

*Phase B*

. Uniclear 80	15 %
. Octyl-2-dodécanol	3,6 %
. Iso-paraffine hydrogénée (parléam)	11 %

*Phase C*

. Dioxyde de titane	4,1 %
. Iso-paraffine hydrogénée	7 %
10 . Oxyde de fer	1,3 %

*Phase D*

. Parfum	0,65 %
----------	--------

*Phase E*

. Eau	qsp 100 %
. Conservateur	0,3 %
. Sulfate de magnésium	0,7 %
. Propylène glycol	3 %

20

La phase (B) est chauffée à 120°C, sous agitation, puis homogénéisée à l'aide d'un homogénéisateur Rainery tournant à 300 trs/min. On ajoute ensuite la phase A puis la phase C prébroyée à l'aide d'un broyeur tri-cylindre. On ajoute ensuite doucement et régulièrement la phase D et la phase E au mélange précédent ramené à 100°C avec un homogénéisateur Heidolph. L'ensemble est laissé en contact pendant 10 min puis coulé dans des coupelles.

30

Le produit obtenu est solide, de prise au doigt facile ; il est frais et s'étale bien et forme sur la peau un dépôt homogène, léger. Le maquillage obtenu est naturel et satiné. Sa dureté en g (au texturomètre) est de 35.

**Exemple 2 : Fond de teint solide E/H***Phase A*

- . Isostéarate de sorbitane (Arlacel 987d'Uniquema) 4,5 %
- . Conservateur 0,2 %

*Phase B*

- . Uniclear 80 15 %
- . Octyl-2-dodécanol 3,6 %
- . Iso-paraffine hydrogénée (parléam) 6 %
- 10 . Isododécane 5 %

*Phase C*

- . Dioxyde de titane 4,1 %
- . Iso-paraffine hydrogénée 7 %
- . Oxyde de fer 1,3 %
- . Poudre de nylon 8 %

*Phase D*

- . Parfum 0,65 %
- 20

*Phase E*

- . Eau qsp 100 %
- . Conservateur 0,3 %
- . Sulfate de magnésium 0,7 %
- . Propylène glycol 3 %

La fabrication de ce fond de teint est identique à celle de l'exemple 1. Le produit obtenu a une belle texture solide et présente les mêmes propriétés que celui de l'exemple 1.

**Exemple 3 : Fond de teint E/H**



*Phase A*

. Isostéarate de sorbitane (Arlacel 987d'Uniquema)	6 %
. Conservateur	0,2 %

*Phase B*

. Uniclear 80	15 %
. Octyl-2-dodécanol	3,6 %
. Iso-paraffine hydrogénée (parléam)	11 %
. Isododécane	22,5 %
10 . Cyclohexadimethylsiloxane (8 cSt) (DC246 de Dow Corning)	5 %

*Phase C*

. Dioxyde de titane	4,1 %
. Iso-paraffine hydrogénée	3,3 %
. Oxyde de fer	10,7 %
. Poudre de nylon	4 %

*Phase D*

20 . Parfum	0,65 %
-------------	--------

*Phase E*

. Eau	qsp 100 %
. Conservateur	0,2 %
. Sulfate de magnésium	0,7 %

Le produit obtenu a encore une belle texture solide et présente les mêmes propriétés cosmétiques que celui de l'exemple 1.

30 **Exemple 4 : Fond de teint E/H**

Ce fond de teint se différencie de celui de l'exemple 1 par l'emploi de 17 %

d'Uniclear 80 au lieu de 15%. Le produit obtenu est solide et présente une dureté en g de 49,2.

## REVENDICATIONS

1. Emulsion solide contenant une phase aqueuse et une phase grasse liquide dispersées l'une dans l'autre, la phase grasse liquide étant structurée par au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000 à 30 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 12 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs hydrocarbonés, la phase aqueuse, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.
2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que les motifs à hétéroatome sont des amides.
3. Emulsion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
4. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
5. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.
6. Emulsion solide contenant une phase aqueuse et une phase grasse liquide dispersées l'une dans l'autre, la phase grasse liquide étant structurée par au moins un polyamide de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000 à 30 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs répétitifs amide, et

b) éventuellement des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 12 à 120 atomes de carbone et étant liées à ces motifs amide, la phase aqueuse, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

7. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que les chaînes grasses représentent de 40 à 98 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

10 8. Emulsion selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs amide et des chaînes grasses.

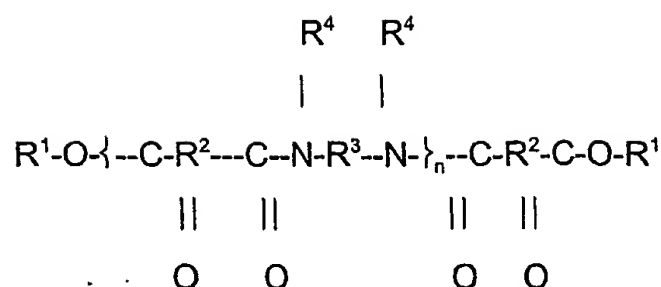
9. Emulsion selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins des atomes d'azote des motifs amide.

10. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la masse molaire moyenne en poids va de 2 000 à 20 000 et mieux de 2 000 à 10  
20 000.

11. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes ester.

12. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.

13. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs  
30 mélanges :



dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné saturé ou non en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que 50 % des groupes R<sup>2</sup> représentent un groupe hydrocarboné saturé ou non en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R<sup>3</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvus d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R<sup>4</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle saturé ou non en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sup>3</sup> ou un autre R<sup>4</sup> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sup>4</sup>-N-R<sup>3</sup>, avec au moins 50 % des R<sup>4</sup> représentant un atome d'hydrogène.

14. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que R<sup>1</sup> est un groupe alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>.

15. Emulsion selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisée en ce que R<sup>2</sup> sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.

16. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère représente (en matière active) de 0,5 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 40 %.

17. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide contient au moins 40 % du poids total de la phase grasse liquide d'huile apolaire et mieux de 50 à 100 % du poids total de la phase grasse liquide.

18. Emulsion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide contient au moins une huile hydrocarbonée d'origine minérale, végétale ou synthétique, les esters ou éthers de synthèse, les huiles de silicone et leurs mélanges.

10

19. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide contient un composé volatil.

20. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide contient, en outre, au moins une huile non volatile.

21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide représente de 5 à 98 % du poids total de la composition et mieux de 20 à 75 %.

20

22. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'émulsion eau-dans-huile.

23. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase aqueuse représente de 1 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 70 %.

24. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage des matières kératiniques.

30

25. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, au moins une matière colorante.
26. Composition selon la revendication 25, caractérisée en ce que la matière colorante est choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments, les nacres et leurs mélanges.
27. Composition selon la revendication 25 ou 26, caractérisée en ce que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 50 % du poids total de la composition, de préférence de 5 à 30 %.
28. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi parmi les gélifiants de phase aqueuse, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les parfums, les électrolytes, les charges, les cires, les composés gras pâteux à température ambiante, les neutralisants, les polymères liposolubles ou dispersibles dans le milieu, les actifs cosmétiques ou dermatologiques, les dispersants, et leurs mélanges.
29. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme coulée.
30. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara, d'eye-liner, de fond de teint, de brillant à lèvres, de rouge à lèvres, de blush, de produit déodorant ou démaquillant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne, de protection solaire, de produit de soin du visage ou du corps.
31. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une dureté de 10g à 200g et mieux de 30g à 100g.

32. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications précédentes.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No  
PCT/FR 01/01958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/48 A61K7/02 A61K7/021 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 17705 A (UNION CAMP CORP) 30 April 1998 (1998-04-30) cited in the application examples 14,15 ---	1,2,17, 18
P,X	EP 1 068 855 A (OREAL) 17 January 2001 (2001-01-17) page 3, line 7 - line 10 ---	1-32
X	WO 95 24887 A (MENNEN CO) 21 September 1995 (1995-09-21) cited in the application page 27 -page 30 ---	1,2,16, 25,27
A	DE 197 50 246 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 20 May 1999 (1999-05-20) the whole document --- -/--	1,2

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 October 2001

Date of mailing of the international search report

26/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte      al Application No

PCT/FR 01/01958

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 47470 A (BELL STEPHEN PAUL ;BOXSHALL ALISON RUTH (GB); PROCTER & GAMBLE (US) 29 October 1998 (1998-10-29) the whole document ----	1-32
A	EP 0 959 091 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 24 November 1999 (1999-11-24) the whole document ----	1
A	EP 0 958 811 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 24 November 1999 (1999-11-24) the whole document ----	1
A	EP 0 374 332 A (SHISEIDO CO LTD) 27 June 1990 (1990-06-27) cited in the application the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ation on patent family members

Int I Application No

PCT/FR 01/01958

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9817705	A	30-04-1998	US 5783657 A	21-07-1998
			AU 727433 B2	14-12-2000
			AU 5091998 A	15-05-1998
			AU 727577 B2	14-12-2000
			AU 5147098 A	15-05-1998
			BR 9712342 A	31-10-2000
			CN 1238678 A	15-12-1999
			EP 0939782 A1	08-09-1999
			EP 1027032 A1	16-08-2000
			JP 2001502742 T	27-02-2001
			TW 385321 B	21-03-2000
			US 5998570 A	07-12-1999
			WO 9817243 A1	30-04-1998
			WO 9817705 A1	30-04-1998
			US 6169160 B1	02-01-2001
			US 6242509 B1	05-06-2001
			US 6111055 A	29-08-2000
EP 1068855	A	17-01-2001	FR 2796270 A1	19-01-2001
			FR 2796273 A1	19-01-2001
			BR 0003289 A	13-03-2001
			CN 1280817 A	24-01-2001
			EP 1068855 A1	17-01-2001
			JP 2001081320 A	27-03-2001
WO 9524887	A	21-09-1995	US 5500209 A	19-03-1996
			AU 1977795 A	03-10-1995
			CA 2185570 A1	21-09-1995
			EP 0750491 A1	02-01-1997
			WO 9524887 A1	21-09-1995
DE 19750246	A	20-05-1999	DE 19750246 A1	20-05-1999
WO 9847470	A	29-10-1998	AU 6632098 A	13-11-1998
			WO 9847470 A1	29-10-1998
EP 0959091	A	24-11-1999	DE 19822599 A1	25-11-1999
			EP 0959091 A1	24-11-1999
EP 0958811	A	24-11-1999	DE 19822601 A1	25-11-1999
			EP 0958811 A1	24-11-1999
EP 0374332	A	27-06-1990	JP 1079104 A	24-03-1989
			JP 2691729 B2	17-12-1997
			US 5362482 A	08-11-1994
			EP 0374332 A1	27-06-1990

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dei internationale No  
PCI/FR 01/01958

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 A61K7/48 A61K7/02 A61K7/021 A61K7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98 17705 A (UNION CAMP CORP) 30 avril 1998 (1998-04-30) cité dans la demande exemples 14,15	1,2,17, 18
P,X	EP 1 068 855 A (OREAL) 17 janvier 2001 (2001-01-17) page 3, ligne 7 - ligne 10	1-32
X	WO 95 24887 A (MENNEN CO) 21 septembre 1995 (1995-09-21) cité dans la demande page 27 -page 30	1,2,16, 25,27
A	DE 197 50 246 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 20 mai 1999 (1999-05-20) le document en entier	1,2

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 octobre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/10/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De La Morinerie, B

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De internationale No  
PCT/FR 01/01958

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 98 47470 A (BELL STEPHEN PAUL ; BOXSHALL ALISON RUTH (GB); PROCTER & GAMBLE (US) 29 octobre 1998 (1998-10-29) le document en entier -----	1-32
A	EP 0 959 091 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 24 novembre 1999 (1999-11-24) le document en entier -----	1
A	EP 0 958 811 A (GOLDSCHMIDT AG TH) 24 novembre 1999 (1999-11-24) le document en entier -----	1
A	EP 0 374 332 A (SHISEIDO CO LTD) 27 juin 1990 (1990-06-27) cité dans la demande le document en entier -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs : nbres de familles de brevets

Dei Internationale No  
PCT/FR 01/01958

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9817705	A	30-04-1998	US 5783657 A	21-07-1998
			AU 727433 B2	14-12-2000
			AU 5091998 A	15-05-1998
			AU 727577 B2	14-12-2000
			AU 5147098 A	15-05-1998
			BR 9712342 A	31-10-2000
			CN 1238678 A	15-12-1999
			EP 0939782 A1	08-09-1999
			EP 1027032 A1	16-08-2000
			JP 2001502742 T	27-02-2001
			TW 385321 B	21-03-2000
			US 5998570 A	07-12-1999
			WO 9817243 A1	30-04-1998
			WO 9817705 A1	30-04-1998
			US 6169160 B1	02-01-2001
			US 6242509 B1	05-06-2001
			US 6111055 A	29-08-2000
EP 1068855	A	17-01-2001	FR 2796270 A1	19-01-2001
			FR 2796273 A1	19-01-2001
			BR 0003289 A	13-03-2001
			CN 1280817 A	24-01-2001
			EP 1068855 A1	17-01-2001
			JP 2001081320 A	27-03-2001
WO 9524887	A	21-09-1995	US 5500209 A	19-03-1996
			AU 1977795 A	03-10-1995
			CA 2185570 A1	21-09-1995
			EP 0750491 A1	02-01-1997
			WO 9524887 A1	21-09-1995
DE 19750246	A	20-05-1999	DE 19750246 A1	20-05-1999
WO 9847470	A	29-10-1998	AU 6632098 A	13-11-1998
			WO 9847470 A1	29-10-1998
EP 0959091	A	24-11-1999	DE 19822599 A1	25-11-1999
			EP 0959091 A1	24-11-1999
EP 0958811	A	24-11-1999	DE 19822601 A1	25-11-1999
			EP 0958811 A1	24-11-1999
EP 0374332	A	27-06-1990	JP 1079104 A	24-03-1989
			JP 2691729 B2	17-12-1997
			US 5362482 A	08-11-1994
			EP 0374332 A1	27-06-1990